

SEPARATOR FOR ALKALINE BATTERY

Patent number: JP11297294
Publication date: 1999-10-29
Inventor: TANAKA TOSHIO; TAKASE SATOSHI
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- **international:** H01M2/16; D04H1/42; D04H1/54; H01M10/24
- **european:**
Application number: JP19980091777 19980403
Priority number(s): JP19980091777 19980403

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11297294

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin separator for an alkaline battery enabling charging or discharging for a long period. **SOLUTION:** This separator for an alkaline battery is composed of sulfonated non-woven fabric formed by mixing easily-sulfonatable fibers with polyolefinic fibers. The ratio (A/B) of a ratio (A) of the number of sulfur atoms to the number of carbon atoms in a surface layer of the fibers (easily-sulfonatable fibers and polyolefinic fibers), measured by a X-ray photoelectric spectrometry, to a ratio (B) of the number of sulfur atoms to the number of carbon atoms in the whole of the fibers (easily-sulfonatable fibers and polyolefinic fibers), measured by a flask combustion method, is set to be 10-50.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-297294

(43)公開日 平成11年(1999)10月29日

(51)Int. Cl.⁶
識別記号
H01M 2/16
D04H 1/42
1/54
H01M 10/24

F I
H01M 2/16 P
D04H 1/42 X
1/54 C
H01M 10/24

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平10-91777

(22)出願日 平成10年(1998)4月3日

(71)出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(72)発明者 田中 俊雄
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(72)発明者 高瀬 敏
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 アルカリ電池用セパレータ

(57)【要約】

【課題】 本発明は、厚みが薄く、同時に長期間の充放電を可能とする、アルカリ電池用セパレータを提供する事を目的とする。

【解決手段】 易スルホン化繊維とポリオレフィン系繊維とが混織されてなる不織布がスルホン化されてなるアルカリ電池用セパレータであって、X線光電子分光法により測定される前記繊維（易スルホン化繊維及びポリオレフィン系繊維）の表面層の炭素原子数に対する硫黄原子数の比（A）とフラスコ燃焼法により測定される前記繊維（易スルホン化繊維及びポリオレフィン系繊維）全体の炭素原子数に対する硫黄原子数の比（B）の比（A／B）が10～50であることを特徴とするアルカリ電池用セパレータ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 易スルホン化繊維とポリオレフィン系繊維とが混織されてなる不織布がスルホン化されてなるアルカリ電池用セパレータであって、X線光電子分光法により測定される前記繊維（易スルホン化繊維及びポリオレフィン系繊維）の表面層の炭素原子数に対する硫黄原子数の比（A）とフラスコ燃焼法により測定される前記繊維（易スルホン化繊維及びポリオレフィン系繊維）全体の炭素原子数に対する硫黄原子数の比（B）の比（A/B）が10～50であることを特徴とするアルカリ電池用セパレータ。

【請求項2】 前記易スルホン化繊維と前記ポリオレフィン繊維との混織比率が、重量割合で1：4～4：1であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ電池用セパレータ。

【請求項3】 前記易スルホン化繊維の繊維径が、0.5～15 μ mであることを特徴とする請求項1又は2に記載のアルカリ電池用セパレータ。

【請求項4】 前記易スルホン化繊維が、ポリスチレン系ポリマーからなることを特徴とする請求項1乃至3に記載のアルカリ電池用セパレータ。

【請求項5】 前記ポリオレフィン系繊維が、単一成分の極細繊維と複合繊維からなることを特徴とする請求項1乃至4に記載のアルカリ電池用セパレータ。

【請求項6】 前記複合繊維が、繊維径8～50 μ mの、ポリプロピレン（芯部）とポリエチレン（鞘部）との芯鞘繊維であることを特徴とする請求項5に記載のアルカリ電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアルカリ二次電池用セパレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、アルカリ電池の正極と負極の短絡を防止すると共に、電解液を保持して、充放電反応を円滑に進めるためにセパレータが使用されてきた。近年電池のさらなる高容量化を目指してセパレータの薄型化が要求されており、セパレータの電解液保持性をより強める必要が生じ、下記の通り種々のセパレータが提案されている。

【0003】特開昭58-175256には、電解液保持性が高いスルホン酸基を、ポリオレフィン系の組織体に付与したセパレータが開示されているが、濃硫酸で100～120℃という高温、且つ、25分～1時間の長時間のスルホン化処理を行うため、表面のみではなく、繊維内部まで過剰にスルホン化され、その結果、繊維全体の強度低下という弊害を生じ、同時に、表面の脱離現象が生じスルホン酸基量が上がらない問題を有していた。特にセパレータを薄型化した場合においては、親水化処理での強度低下は重大な問題となる。

【0004】特開平4-174964には、ポリオレフィン樹脂とポリスチレン樹脂を樹脂レベルで混合した後に繊維にし、低温で濃硫酸によりスルホン化したセパレータが開示されているが、繊維が混合樹脂からなり、ポリオレフィン単一成分ではないため紡糸後の繊維の強度が不十分となるばかりでなく、ポリスチレン樹脂の繊維表面への露出が十分でないためスルホン化の効率が低くなる傾向にあった。

【0005】特開平8-273654においては、分割繊維中にポリスチレンを混合する方法が示されているが、ポリエチレン樹脂にポリスチレン樹脂を予め混合した状態で使用しており、上記と同様に、ポリスチレンが埋没し易く、スルホン化の効率が不十分となっていた。また、硫酸よりさらに強いスルホン化剤である発煙硫酸での液相処理法によりスルホン化するため、上記と同様に、強度と高い電解液保持性が両立できる方法ではなかった。

【0006】以上、説明した通り、強度と電解液保持性をともに満足するアルカリ電池用セパレータは存在しないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかような現状に鑑みてなされたものであって、低厚みのセパレータ、において、強度と極めて高い電解液保持性を両立させる事にある。なお、強度向上は、電池組み立て時の作業性向上に必要であり、電解液保持性の向上は電池の充放電サイクル寿命向上に不可欠である。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、易スルホン化繊維とポリオレフィン系繊維とが混織されてなる不織布がスルホン化されてなるアルカリ電池用セパレータであって、X線光電子分光法により測定される前記繊維（易スルホン化繊維及びポリオレフィン系繊維）の表面層の炭素原子数に対する硫黄原子数の比（A）とフラスコ燃焼法により測定される前記繊維（易スルホン化繊維及びポリオレフィン系繊維）全体の炭素原子数に対する硫黄原子数の比（B重量%）の比（A/B）が10～50であるアルカリ電池用セパレータを提供するものである。

【0009】本発明のアルカリ電池用セパレータの好ましい実施態様は、前記易スルホン化繊維と前記ポリオレフィン繊維との混織比率が、重量割合で1：4～4：1である。

【0010】本発明のアルカリ電池用セパレータの好ましい実施態様は、前記易スルホン化繊維の繊維径が、0.5～15 μ mである。

【0011】本発明のアルカリ電池用セパレータの好ましい実施態様は、前記易スルホン化繊維が、ポリスチレン系ポリマーからなる。

【0012】本発明のアルカリ電池用セパレータの好ま

しい実施態様は、前記ポリオレフィン系繊維が、単一成分の極細繊維と複合繊維からなる。

【0013】本発明のアルカリ電池用セパレータの好ましい実施態様は、前記複合繊維が、繊維径8~50 μ mの、ポリプロピレン（芯部）とポリエチレン（鞘部）との芯鞘繊維である。

【0014】

【発明の実施の形態】まず、本発明のアルカリ電池用セパレータの第一の特徴は、特性の大きく異なるポリオレフィン系繊維とポリスチレンに代表される易スルホン化繊維を併用することにより、それぞれの繊維の機能、つまり、ポリオレフィン系繊維は強度保持の機能を高めて使用し、易スルホン化繊維は電解液保持性の機能を高めて使用した点にある。第二の特徴は、繊維表面に多量のスルホン酸基を保有しながら、繊維内部のスルホン化を抑制することにより、ポリオレフィン系繊維と易スルホン化繊維の強度低下を最小限とした点にある。これらの特徴を総合することにより、強度と極めて高い電解液保持性の両立を可能としたものである。

【0015】本発明のアルカリ電池用セパレータに用いられる易スルホン化繊維は、ポリオレフィン系繊維よりスルホン化し易い材料、例えば、ベンゼン環に代表される芳香環を分子内に有するポリマーを原料とした繊維をいう。具体的には、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリエチルスチレン等のポリスチレンの各種誘導体、ポリスチレンのベンゼン環の代わりに、ナフタレン環を有するポリビニルナフタレン等、高分子の主鎖にベンゼン環を持ったポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等が挙げられる。中でも、ポリスチレンが最も好ましく、特にシンジオタクティック系ポリスチレンは耐熱性、強度の点で良好であるため特に好ましい。

【0016】本発明のアルカリ電池用セパレータに用いられる易スルホン化繊維の繊維径は、0.5~15 μ mが好ましく、2~10 μ mであればさらに好ましい。繊維径が15 μ mを越える場合は、スルホン化の薬剤との接触面積が少なくなり、繊維径が0.5 μ m未満の場合には、セパレータの繊維間空隙が縮まり、アルカリ二次電池用セパレータにおいて必要なガスの透過性が低下する。

【0017】本発明のアルカリ電池用セパレータに用いられるポリオレフィン系繊維は、耐アルカリ性の点で、ポリエチレン又はポリプロピレンが好ましい。

【0018】本発明のアルカリ電池用セパレータに用いられるポリオレフィン系繊維の繊維径は、0.5~50 μ mが好ましい。0.5 μ m未満の場合には、ガス透過性が低下し、50 μ mを越える場合には、不織布の均一性が低下する。本発明においては、単一繊維径のポリオレフィン系繊維も使用してもよいし、径の細い繊維と太い繊維を併用してもよい。

【0019】本発明のアルカリ電池用セパレータに用い

られるポリオレフィン系繊維は、単一成分の極細繊維と複合繊維からなることが好ましい。極細繊維により不織布の均一性を確保し、ピンホールの発生を抑制でき、複合繊維で不織布の強度を確保し得るからである。なお、前記複合繊維が、繊維径8~50 μ mの、ポリプロピレンとポリエチレンとの芯鞘繊維であればより好ましい。

【0020】本発明のアルカリ電池用セパレータに用いられるポリオレフィン系繊維と易スルホン化繊維の混雑比率（重量比率）は、1:4~4:1の範囲にある事が好ましく、さらに好ましくは1:3~3:1である。どちらかの繊維割合が極端に少ないと、前述の1点目の特徴である、機能分担のバランスを取ることが困難となる。

【0021】本発明の第2の特徴である、繊維表面に多量のスルホン酸基を保有しながら、繊維内部のスルホン化を抑制する事は、マイルドなスルホン化条件で処理を実施する事で可能となる。例えば、硫酸処理であれば、90℃以下の処理、望ましくは60℃以下の低温で処理する事で作成可能となる。このような、低温処理で、有効なスルホン酸基量を得るためには、これまで述べてきた易スルホン化繊維を有効に使用する事が必要である。またこのようなマイルド条件で処理された易スルホン化繊維は、スルホン化された表面の脱離も無く、スルホン酸基量も高く設定する事が可能で電解液保液性の向上が容易に達成できる。さらに、このような、マイルドなスルホン化条件においてはポリオレフィン系繊維のスルホン化は軽微であるため、ポリオレフィン系繊維の強度の低下や、スルホン化された部分の脱離等の、従来品が抱える問題は生じない。

【0022】またさらに、SO₃ガスによるスルホン化処理も有効である。処理温度は、10~40℃の範囲が望ましい。SO₃ガスは、 γ 型無水硫酸を窒素希釈して使用する方法が最も簡便であるが、 γ 型無水硫酸は凝固点が16℃であるため、10℃より低い温度では窒素ガス等での希釈を実施しても、濃度が安定な状態でガス化する事が困難であり望ましくない。また、40℃以上の場合には、反応性が高まりすぎ、目的の繊維表面層のみのスルホン化を達成する事が困難となる。また、本発明の易スルホン化繊維とSO₃との反応性は極めて高いことから、易スルホン化繊維量に合わせてSO₃ガス供給量を制御した上で、搬送速度を微調整しSO₃ガスと易スルホン化繊維との接触時間をコントロールする事で、繊維表面のみがスルホン化された段階でスルホン化を止める事が容易に可能となる。

【0023】従来のポリオレフィン系スルホン酸基含有セパレータの製造において、一般に使用されてきた発煙硫酸では、10~40℃の低温に温度管理する事により初めて使用可能となる。従来品で実施されてきた100℃以上の高温処理においては、本発明の第2の特徴である、繊維表面に多量のスルホン酸基を保有しながら、繊

維内部のスルホン化を抑制する事は困難となる。

【0024】本発明のアルカリ電池用セパレータは、X線光電子分光法により測定される繊維の表面層の炭素原子数に対する硫黄原子数の比(A)と、フラスコ燃焼法で測定される繊維全体の炭素原子数に対する硫黄原子数の比(B)の比(A/B)が、10~50であることが必要であり、15~35であればより好ましい。A/Bの比が10未満の場合には、スルホン化が繊維内部まで進みすぎており、有効なスルホン酸基量の確保ができず、同時に繊維強度の低下が大きく、50を越える場合には、極端に表面層にスルホン酸基が存在しており、スルホン酸基が付与された表面の脱離等が生じ易くなる。

【0025】繊維表面と内部に上記のような硫黄分布を有するセパレータにおいて、繊維表面層の硫黄含有率が以下の範囲となるように処理時間で制御する事が望ましい。繊維表面層の硫黄含有率は0.5~20元素%の範囲にある事が望ましく、さらに望ましくは2~15元素%、またさらに望ましくは3~12元素%である。繊維表面層の硫黄含有率が0.5元素%より低い場合には、電解液の保持性が十分でなく望ましくない。硫黄含有率が15元素%より高い場合には、スルホン化が進みすぎ表面層が剥離してしまう問題が生じるため望ましくない。

【0026】本発明に示したセパレータは、ポリオレフィン系繊維と易スルホン化繊維が混織された不織布が利用可能である。混織の手法は、乾式法、湿式(抄紙)法のいずれでも可能であるが、セパレータ厚みが薄くなるほど、目付、厚みの均一性が達成できる方法が望ましい。湿式法では、繊維を2~30mm程度の長さで切断し、水中十分に分散させた後、通常の抄紙法により不織布化を行なう。特にポリスチレンに代表される易スルホン化繊維は、帯電しやすいため、市販の帯電防止を目的とした分散剤、増粘剤を加えポリオレフィン系繊維と易スルホン化繊維の混合をし易くする事により、易スルホン化繊維単独で凝集させない事が重要であり、さらに上記で添加した薬剤は湿式抄紙の後、後工程において除去する事が重要である。

【0027】本発明に最も適した不織布作成法は、複合ノズルを用いたメルトブロー法であり、易スルホン化樹脂とポリオレフィン系樹脂用を各々別々のノズルより紡糸し織化した直後に、混織を実施する方法である。ポリスチレン繊維の表面が有効に露出しており、本発明のスルホン化工程に有効に対応可能となる。またさらに、紡糸直後の繊維に、予め紡糸しておいた熱融着性を有する補強繊維を吹き込み同時に不織布化する事も有効である。上記の方法は、湿式抄紙法より、不純物混入の可能性が少ないため、セパレータとして非常に有効な製造法である。

【0028】本発明のセパレータの厚みは、70~140μmの範囲にある時に最も有効に使用可能である。ま

た、140~200μmの範囲のセパレータにおいても、高度な信頼性が要求される「医療用途、非常電源、電気自動車」等で使用する電池においては、本発明は強度と極めて高い電解液保持性は有効に働くことから有効に使用可能となる。

【0029】

【実施例】以下に本発明の実施例を用いて具体的に説明する。なお実施例中に示した物性は以下の方法で測定した。

10 【0030】イ. 繊維表面硫黄含有量

ESCAあるいはXPCと略称されているX線光電子分光法により測定を実施した。具体的には、測定は島津製作所ESCA750型、解析はESCAPAC760型を用いた。

【0031】ロ. セパレータ全体の硫黄含有量

フラスコ燃焼法により、セパレータ全体の測定を実施した。基礎分析化学講座、第11巻、日本分析化学会(共立出版)、p34~43、1965年9月に記載の方法に準じて測定を実施した。

20 【0032】ハ. セパレータの厚み

セパレータの厚みは、300kPaの荷重下で測定した。具体的には、測定力10N、測定面が6mmΦである、マイクロメーター(Mitutoyo M1102-25型)を用いて測定した。

【0033】ニ. セパレータの強度

セパレータの強度は、幅5cm、長さ15cmのサンプルを用いて、JISL 1068(織物の引張り試験方法)に準じ、つかみ間隔を10cm、引張り速度を30cm/分として、縦(MD)方向における引張り強度を

30 テンシロンRTM-100型試験機を用いて測定した。

【0034】実施例1

ポリプロピレンとシンジオタクチックポリスチレンを隣接するオリフィスから交互に295℃の温度で押し出した。単孔吐出量は、ポリプロピレン=0.3g/min、シンジオタクチックポリスチレン=0.5g/minとした。さらに0.8kg/cm²で300℃の空気流で牽引細化させ、同時にポリプロピレン/ポリエチレンの複合繊維(チッソ株式会社、ES繊維、繊維径16μm、長さ50mm)を吹き込み、3種の繊維が均一混合された不織布を作成した。100℃にて熱プレスを実施し、厚み120μmとした。上記サンプルを幅10cm×長さ60cmのサイズに切り出し、SO₂ガスにより室温(25℃)で、30秒処理する事により実施した。処理後は、多量の窒素ガスにより反応槽を置換しスルホン化反応を停止した。使用したSO₂ガスは、日本曹達株式会社製の日曹サルファンを、窒素ガスにて気化する事で使用した。使用した処理装置を図1に示す。

【0035】作成したセパレータを用い、容量2500mAhのNi/水素二次電池を作成し、0.4Cにて充放電を繰り返し、放電容量維持率を測定した。放電容量

は、水素吸蔵合金の活性化のための1～2回の予備的充放電を終えた後の、初期サイクルでの放電容量を100%とし、充放電サイクルを繰り返した時の放電容量の維持率を測定した。電解液には、水酸化カリウム水溶液を用いた。放電容量が初期サイクルでの放電容量の1/2に低下した時のサイクル数を、電池の寿命として評価した。

【0036】セパレータの作成条件、物性、及び放電容量維持率による寿命評価の結果を表1にまとめた。

【0037】実施例2～3

使用する繊維の混合比率、繊維径及びSO₃ガスによるスルホン化時間を、変更した以外は、実施例1と同様の方法の方法で、セパレータ作成、評価を実施した。セパレータの作成条件、物性、及び放電容量維持率による寿命評価の結果を表1にまとめた。

【0038】実施例4～5

スルホン化処理を、硫酸で処理した以外は、実施例1～2と同様の法で、セパレータ作成、評価を実施した。セパレータの作成条件、物性、及び放電容量維持率による寿命評価の結果を表1にまとめた。

【0039】比較例1

易スルホン化繊維を含まないポリオレフィン100%の不織布を、15重量%発煙硫酸により110℃で処理し、実施例1と同様の測定を実施した。結果を表2にまとめた。

【0040】比較例2

実施例1で用いたのと同じの不織布を、15重量%発煙硫酸により110℃で処理し、実施例1と同様の測定を試みたが、強度不足のため円筒電池への組み込み不能であった。結果を表2にまとめた。

【0041】比較例3

易スルホン化繊維を含まないポリオレフィン100%の不織布を、実施例1と同様のマイルドなスルホン化条件で処理を行なった。結果は、表面層のみスルホン化されたが、表面層硫黄含有量、全体硫黄含有量の両方が低い値であり、セパレータとしての機能が不十分であった。結果を表2にまとめた。

【0042】比較例4

ポリプロピレンとシンジオタクチックポリスチレンを、1:1の割合で混合した樹脂を用い、紡糸、延伸工程により、繊維径11μm、繊維長さ10mmの繊維を得た。この繊維85重量%と、ポリプロピレン/ポリエチレンの複合繊維（チッソ株式会社、ES繊維、繊維径16μm、長さ5mm）15重量%を混合し、湿式抄紙法により不織布化を行なった後、120℃での熱プレスにより厚み130μmの不織布を得た、この不織布を実施例1と同様のスルホン化条件でスルホン化処理を行いセパレータを作成し、評価を実施した。結果を表2にまとめた。

【0043】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
表面層硫黄含有量 ／全体硫黄含有量	24.0	19.0	34.1	17.5	18.4
表面層硫黄含有量（元素%）	6.0	3.8	10.9	4.2	3.5
全体硫黄含有量（元素%）	0.25	0.20	0.32	0.24	0.19
不織布組成 （含有率 重量%） 〔繊維径 μm〕	s P s (50)〔7〕 P P (30)〔5〕 P P E (20)〔16〕	s P s (35)〔7〕 P P (30)〔5〕 P P E (35)〔16〕	s P s (65)〔2〕 P P (15)〔5〕 P P E (20)〔12〕	s P s (50)〔7〕 P P (30)〔5〕 P P E (20)〔16〕	s P s (50)〔10〕 P P (30)〔8〕 P P E (20)〔12〕
スルホン化条件 （温度） （時間）	SO ₃ ガス 25℃ 30秒	SO ₃ ガス 25℃ 25秒	SO ₃ ガス 25℃ 40秒	硫酸 60℃ 25分	硫酸 60℃ 15分
引っ張り強度（kgf/5cm幅）	10.0	10.8	11.9	9.4	8.0
目付（g/m ² ）	49	52	65	63	48
厚み（μm）	120	130	105	120	105
サイクル寿命（サイクル）	580	545	590	505	485

s P s = シンジオタクチックポリスチレン

P P = ポリプロピレン

P P E = ポリプロピレン/ポリエチレン（芯/鞘繊維）

【0044】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
表面層硫黄含有量 ／全体硫黄含有量	8.8	6.7	16.2	9.5
表面層硫黄含有量 (元素%)	2.2	2.9	0.97	1.9
全体硫黄含有量 (元素%)	0.25	0.43	0.06	0.20
不織布組成 (含有率 重量%) [繊維径 μm]	PP (30) [3] PPE (50) [10]	sPs (50) [7] PP (30) [5] PPE (20) [16]	PP (50) [5] PPE (50) [10]	PP+sPs (85) [11] PPE (15) [16]
スルホン化条件 (温度) (時間)	発煙硫酸 110℃ 25分	発煙硫酸 110℃ 25分	SO ₃ 気 25℃ 30秒	SO ₃ 気 25℃ 30秒
引っ張り強度 (kgf/5cm幅)	6.9	3.8	13.9	6.8
目付 (g/m ²)	45	45	52	48
厚み (μm)	120	120	130	130
サイクル寿命 (回)	295	測定不能	25	250

sPs = シンジオタクチックポリスチレン
 PP = ポリプロピレン
 PPE = ポリプロピレン/ポリエチレン (芯/繊維)

【0045】

【発明の効果】 以上のように本発明は、電池の高容量化を目的としたセパレーターの厚み低減を実施した場合においても、必要強度の確保と、電解液保持性を同時に確保できる事ができ、従来避けがたかったサイクル寿命の

低下を防止しする事が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 スルホン化に使用した処理装置の概略図である。

【図1】

